

523,366

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/014830 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 45/29, 47/02,  
47/54, 49/04, 49/403, 49/78, 49/203, 49/413, 51/285,  
53/126, C07B 61/00〒305-8565 茨城県 つくば市 東 1-1-1 中央第 5 独  
立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009377

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-233501 2002 年 8 月 9 日 (09.08.2002) JP(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立  
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-  
TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND  
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区  
霞ヶ関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 佐藤 一彦  
(SATO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県 つくば  
市 東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合  
研究所内 Ibaraki (JP). 碓井 洋子 (USUI, Youko) [JP/JP];添付公開書類:  
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBONYL COMPOUND

(54) 発明の名称: カルボニル化合物の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a carbonyl compound which comprises reacting a water-insoluble oily solution of an aliphatic alcohol with an aqueous solution of hydrogen peroxide in the presence of a catalyst containing a metal of Group 8 to 10 of the Periodic Table in a heterogeneous solution system. The method allows the production of a carbonyl compound from a water-insoluble aliphatic alcohol under a mild condition, in high yield, with a simple and easy operation, without the need for a solvent-removing operation after the reaction, with little adverse effect on a human body or the environment, with safety and with good efficiency.

(57) 要約: 非水溶性脂肪族アルコール油性溶液と過酸化水素水溶液とを、周期律表第 8-10 族金属を含む触媒の存在下、不均一溶液系で反応させる。そうしたことによって、温和な反応条件下で、非水溶性の脂肪族アルコール類からカルボニル化合物を高収率で得ることができ、また反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作を不要とし、かつ環境や人体への影響・毒性がきわめて小さく、安全かつ簡便で効率的にカルボニル化合物を製造することができる。

WO 2004/014830 A1

## 明細書

## カルボニル化合物の製造方法

## 技術分野

本発明は、種々の有機化合物の中間体として有用なカルボニル化合物の製造法  
5 に関し、さらに詳しくは、非水溶性のアルコール油性溶液と過酸化水素水溶液の  
反応によるカルボニル化合物の新規な製造法に関する。

## 背景技術

アルコール類を酸化してカルボニル化合物を製造する方法としては、高原子価  
10 クロム(Comprehensive Organic Synthesis; 1st ed.; B. M. Trost and I. Fleming, Ed.;  
Pergamon: Oxford, 1991; Vol. 7, pp 251-289)またはマンガン化合物(M. Hudlicky,  
Oxidations in Organic Chemistry; ACS Monograph Ser. 186; American Chemical  
Society: Washington, DC, 1990)、高原子価ヨウ素化合物(J. Org. Chem., 1983, 48,  
4155-4156)、ルテニウム触媒存在下での*N*-メチルモルホリン *N*-オキシド(J. Chem.  
15 Soc., Chem. Commun., 1987, 1625-1627)等を酸化剤として用いる反応が知られて  
いる。しかしながらこれらは、毒性の高い副生物の発生、酸化剤の腐食性等の点  
で環境に与える負荷が大きく、工業的に優れた方法とはいえない。

これに対して、酸素や過酸化水素は、安価で腐食性がなく、反応後の副生物は  
皆無又は無害な水であるために環境負荷が小さく、工業的に利用するのに優れた  
20 酸化剤といえることができる。

酸素を酸化剤とするアルコール類からカルボニル化合物を製造する方法として  
は、触媒として 8-10 族金属担持触媒を用いる方法が知られているが(USP  
4218401明細書)、この方法では225-600 °Cの高温が必要である。

一方、過酸化水素を酸化剤とするアルコール類からカルボニル化合物を製造す  
25 る方法としては、触媒として 8-10 族金属担持触媒を用いる方法が報告されて  
いる(USP 6232505 明細書)が、基質は過酸化水素水溶液と均一相を形成する水溶性  
の 1-メトキシ-2-プロパノールに限定されている。さらに基質を 20 wt% 水  
溶液に調整して使用しなければならない。

同様にチタンシリケート (TS-1) を触媒とした過酸化水素水を用いるアルコー

ル類の酸化反応も知られている(USP 4480135明細書)が、非水溶性のアルコール類の酸化反応においては、過酸化水素水溶液にアルコール油性溶液を溶解させて均一溶液とするために、アセトン等の極性有機溶媒の使用が不可欠とされている。その結果目的生成物であるカルボニル化合物を単離する際に極性有機溶媒の除去手段が必要となり、反応操作や装置が煩雑となる。さらに有機溶媒自身の環境及び人体への影響・毒性も指摘されるに至っている。

#### 発明の開示

本発明は、上記のような従来技術の問題点を克服するためになされたものであって、温和な反応条件下で、非水溶性のアルコール油性溶液からカルボニル化合物を高収率で得ることができると共に反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作を不要とし、かつ環境や人体への影響・毒性がきわめて小さい、非水溶性アルコール油性溶液と過酸化水素水溶液との反応による安全でかつ簡便で効率的なカルボニル化合物の新規製造法を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、非水溶性アルコール油性溶液の極性溶媒溶液と過酸化水素水溶液との均一溶液で酸化反応を行う従来の反応方法に代えて、過酸化水素水溶液と非水溶性のアルコール油性溶液との不均一溶液系を用いる反応を選定すると、従来の常識的な技術的知見とは異なり、対応するカルボニル化合物が高収率で安全かつ簡便に製造しうることを見だし、本発明を完成するに至った。本発明によれば、反応後に目的物であるカルボニル化合物油性溶液が過酸化水素水溶液と容易に分離されうる。

即ち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) 非水溶性の脂肪族アルコール油性溶液と過酸化水素水溶液とを、周期律表第8-10族の金属化合物を含む触媒の存在下、不均一溶液系で反応させることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。

(2) 非水溶性の脂肪族アルコールが飽和脂肪族2級アルコールであり、カルボニル化合物がケトンである上記(1)に記載の製造方法。

(3) 非水溶性の脂肪族アルコールが飽和脂肪族1級アルコールであり、カルボニル化合物がアルデヒドまたはカルボン酸である上記(1)に記載の製造方法。

(4) 周期律表第 8 - 10 族の金属化合物を含む触媒が 0 価金属触媒であることを特徴とする請求項 (1) 乃至 (3) のいずれかに記載の製造方法。

(5) 0 価金属触媒が白金／炭素、白金ブラック、ビス (ジベンジリデンアセトン) 白金、パラジウム／炭素、ロジウム／炭素、ルテニウム／炭素である上記

5 (1) 乃至 (4) のいずれかに記載の製造方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明に係る過酸化水素を用いる非水溶性の脂肪族アルコールの酸化反応によるカルボニル化合物の製造方法は、該酸化反応を、周期律表第 8 - 10 族の金属  
10 化合物を含む触媒の存在下、過酸化水素水溶液とアルコール油性溶液との不均一溶液中で行うことを特徴としている。

従来、液液反応においては、原料同士、あるいは原料と酸化剤、反応促進剤などの反応試薬とが相溶性を持たない場合には、反応を円滑に進めるために原料と反応試薬とが相互に溶解する溶媒を用いて、両者の均一な溶液を予め調整し、し  
15 かる後反応させるプロセスが選択率、収率などの点で有利であるとされていた。

アルコール類と過酸化水素との反応によるカルボニル化合物の合成反応においても、前記したように、この発想が踏襲され、USP 6232505 明細書記載の発明においても水溶性アルコールの水溶液と過酸化水素水溶液の均一溶液を、周期律表第 8 - 10 族金属触媒の存在下で反応させてカルボニル化合物を製造するプロセスが採られている。また、USP 4480135 明細書記載の発明においても、アセトン  
20 のような極性溶媒を用い、アルコール油性溶液と過酸化水素との均一溶液を予め調整しておき、この均一溶液をチタンシリケート (TS-1) 触媒の存在下で反応させてカルボニル化合物を製造するプロセスが採られている。

本発明者らは、かかる酸化反応を更に効率的にかつ環境・人体の保護の観点から、種々様々な研究、実験、理論的な考察を模索した結果、この過酸化水素を酸化  
25 化剤とする非水溶性の脂肪族アルコールの酸化反応は、従来の技術常識とは異なり、均一溶液系ではなく、非水溶性のアルコール油性溶液と過酸化水素水溶液との不均一溶液系で行った場合には、カルボニル化合物が収率良く生成し、しかも環境負荷の軽減に著しく貢献することを知見した。このような知見は従来の技術

常識では到底予期できるものではなく、本発明者の弛まぬ実験研究の積み重ねによつては見いだされた現象である。

本発明方法で得られるカルボニル化合物は、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類であるが、これらは基質である脂肪族アルコール類の種類により決まる。

- 5 すなわち、脂肪族 2 級アルコールが基質の場合には、ケトン類が得られ、脂肪族 1 級アルコール類が基質である場合にはアルデヒド類またはカルボン酸類が得られる。

本発明における基質の 2 級アルコール類としては、例えば、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-ヘプタノール、  
10 3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、6-メチル-5-ヘプテン-2-オール、2-ノナノール、3-ノナノール、4-ノナノール、5-ノナノール、2-デカノール、3-デカノール、4-デカノール、5-デカノール、11-ドデセン-2-オール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、  
15 シクロオクタノール、シクロドデカノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、2-tert-ブチルシクロヘキサノール、3-tert-ブチルシクロヘキサノール、4-tert-ブチルシクロヘキサノール、メントール、1, 7, 7-トリメチルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2-オール、5-シクロヘキサデセノール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1-フェニルエタノール、1-(2-フルオロフェニル)エタノール、1-(3-フルオロフェニル)エタノール、  
20 1-(4-フルオロフェニル)エタノール、1-(4-クロロフェニル)エタノール、1-(4-ブロモフェニル)エタノール、1-(4-メトキシフェニル)エタノール、1-(4-メトキシカルボニルフェニル)エタノール、1-(4-アセチルフェニル)エタノール、1-フェニルプロパノールなどが挙げられる。

本発明で好ましく使用される 2 級アルコール類は、飽和脂肪族 2 級アルコールである。

基質の 1 級アルコール類としては、例えば、1-ペンタノール、1-ヘキサノ

ール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、  
2-メチル-1-ヘキサノール、3-メチル-1-ヘキサノール、4-メチル-  
1-ヘキサノール、5-メチル-1-ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノ  
5 ール、3-エチル-1-ヘキサノール、4-エチル-1-ヘキサノール、5-エ  
チル-1-ヘキサノール、2、2-ジメチル-1-プロパノール、1、2-エポ  
キシ-10-デカノール、ベンジルアルコール、2-フルオロベンジルアルコー  
ル、3-フルオロベンジルアルコール、4-フルオロベンジルアルコール、4-  
クロロベンジルアルコール、4-ブロモベンジルアルコール、4-メトキシベン  
10 ジルアルコール、4-メトキシカルボニルベンジルアルコール、4-アセチルベ  
ンジルアルコール、4-シアノベンジルアルコール、2-フェニルエタノールな  
どが挙げられる。本発明で好ましく使用される1級アルコール類は、飽和脂肪族  
1級アルコールである。

本発明においては、上記したように、温和な反応条件下で、非水溶性の脂肪族  
アルコール類からカルボニル化合物を高収率で得ることができると共に、反応操  
15 作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作を不要とし、かつ環境や人体への影響・毒  
性がきわめて小さい、脂肪族アルコール類と過酸化水素水溶液との反応による安  
全かつ簡便で効率的なカルボニル化合物の製造方法を提供することをその目的と  
していることから、脂肪族アルコールの油性溶液としては、脂肪族アルコールそ  
れ自体の油性溶液の他、水と相溶のない炭化水素などの非極性溶媒中に溶解させ  
20 た脂肪族アルコールの油性溶媒溶液が挙げられるが、前記した環境負荷の軽減や  
溶媒除去操作の観点からみて、脂肪族アルコールそれ自体の油性溶液を用いるこ  
とが最も望ましい。

過酸化水素の使用量はケトン類を製造する場合、2級アルコール類のヒドロキ  
シ基に対して通常1.0から3モル倍、好ましくは1.0から1.3モル倍の範  
25 囲である。アルデヒド類またはカルボン酸類を製造する場合、1級アルコール類  
のヒドロキシ基に対して1.0から10モル倍、好ましくは1.0から2.6モ  
ル倍の範囲である。過酸化水素の濃度は特に制限はなく、市販の30%水溶液で  
充分であるが、希釈して用いてもよい。

周期律表 8-10 族の金属化合物を含む触媒としては、これらの金属の担持金属、金属粉末、金属錯体が使用できるが、いわゆる 0 価金属触媒を用いることが好ましい。このような触媒としては、例えば、白金/炭素、白金/シリカ、白金/アルミナ、白金ブラック、ビス（ジベンジリデンアセトン）白金、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）白金、パラジウム/炭素、パラジウム/シリカ、パラジウム/アルミナ、パラジウムブラック、トリス（ビスジベンジリデンアセトン）ニパラジウム、ニッケル/炭素、ニッケル/シリカ、ニッケル/アルミナ、ニッケル粉末、ニッケルブラック、ロジウム/炭素、ロジウム/シリカ、ロジウム/アルミナ、ロジウムブラック、コバルト粉末、ルテニウム/炭素、ルテニウム/シリカ、ルテニウム/アルミナ、ルテニウムブラックなどが挙げられるが、白金/炭素、白金ブラック、ビス（ジベンジリデンアセトン）白金、パラジウム/炭素、ロジウム/炭素、ルテニウム/炭素が好ましい。8-10 族の 0 価金属触媒類は単独で使用しても、2 種類以上を混合使用してもよい。その使用量は基質のアルコール類に対して通常 0.0001~10 モル%、好ましくは 0.0005~5 モル%の範囲である。

本発明方法の反応条件には、特に制約はないが、通常、反応は 30~120 °C、好ましくは 50~100 °C の範囲で行われる。反応圧力は常圧、加圧、減圧のいずれでも良いが、常圧で行うことが望ましい。

本発明の好ましい製造方法においては、非水溶性の脂肪族アルコール油性溶液と触媒を混合した溶液を反応実施温度まで加温し、ついで過酸化水素水溶液を徐々に滴下して攪拌しながら反応させる方法が採られる。

本発明方法で得られるカルボニル化合物は、前記したようにケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類である。

ケトン類としては、例えば、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、3-オクテン-2-オン、6-メチル-5-ヘプテン-2-オン、2-ノナノン、3-ノナノン、4-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、5-デカノン、1

1-ドデセン-2-オン、1-ドデセン-3-オン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、2-*tert*-ブチルシクロヘキサノン、3-*tert*-ブチルシクロヘキサノン、4-*tert*-ブチルシクロヘキサノン、メントン、カンファー、5-シクロヘキサデセノン、1, 2-シクロヘキサンジオン、1, 4-シクロヘキサンジオン、アセトフェノン、*o*-フルオロアセトフェノン、*m*-フルオロアセトフェノン、*p*-フルオロアセトフェノン、*p*-クロロアセトフェノン、*p*-ブロモアセトフェノン、*p*-メトキシアセトフェノン、*p*-アセチルアセトフェノン、*p*-シアノアセトフェノン、プロピオフェノンなどが例示される。

アルデヒド類としては、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナール、デカナール、2-メチルヘキサナール、3-メチルヘキサナール、4-メチルヘキサナール、5-メチルヘキサナール、2-エチルヘキサナール、3-エチルヘキサナール、4-エチルヘキサナール、5-エチルヘキサナール、*tert*-ブチルアセトアルデヒド、9, 10-エボキシデカナール、ベンズアルデヒド、*o*-フルオロベンズアルデヒド、*m*-フルオロベンズアルデヒド、*p*-フルオロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*p*-ブロモベンズアルデヒド、*p*-メトキシベンズアルデヒド、*p*-メトキシカルボニルベンズアルデヒド、*p*-アセチルベンズアルデヒド、*p*-シアノベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどが挙げられる。

カルボン酸類としては、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、5-エチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルプロパン酸、9, 10-エボキシデカン酸、安息香酸、*o*-フルオロ安息香酸、*m*-フルオロ安息香酸、*p*-フルオロ安息香酸、*p*-クロロ安息香酸、*p*-ブロモ安息香酸、*p*-メトキシ安息香酸、*p*-メトキシカルボニル安息香酸、*p*-アセチル安息香酸、



*p*-シアノ安息香酸、フェニル酢酸などのカルボン酸類などが挙げられる。

かくして生成した目的のカルボニル化合物は、反応終了後に水相から分離して取り出し、再結晶や蒸留、昇華等の通常の方法によって精製することが出来る。

触媒の分離は、反応液のろ過、もしくはデカンテーション等のような通常行われる分離操作により容易に達成され、回収触媒は水で洗浄することによりそのまま繰り返し使用することができる。

#### 実施例

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

#### 10 実施例 1

白金ブラック(19.5 mg, 0.10 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで2時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は100%であった。

#### 15 比較例 1

2-オクタノールと過酸化水素水溶液が均一相をなすように、あらかじめジオキサン(10 mL)を加えた以外は実施例 1 と同じ条件で反応を行った結果、2-オクタノンの収率は37%であった。

#### 実施例 2

20 白金ブラック(1.50 g, 7.7 mmol)と2-オクタノール(100 g, 768 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(104 g, 918 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで20時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。有機相を分液し100 mLの飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄後に蒸留したところ、2-オクタノンが95% (93.9 g, 730 mmol)の収率で得られた。

#### 25 実施例 3

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで5時間攪拌した後、室温まで冷却した。反応溶液

から白金ブラックをろ別し、5 mLの水で5回洗浄した後、2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を加え、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、1回目の反応からは91%、2回目の反応からは90%の収率で2-オクタノンが生成していることがわかった。

#### 実施例 4

3%白金/炭素(白金0.10 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は91%であった。

#### 実施例 5

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)と6-メチル-5-ヘプテン-2-オール(1.5 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで15時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。NMRを測定したところ、6-メチル-5-ヘプテン-2-オンの収率は55%であった。

#### 実施例 6

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)とシクロヘキサノール(1.0 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで2時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、シクロヘキサノンの収率は94%であった。

#### 実施例 7

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)と*trans*-1,2-シクロヘキサンジオール(1.16 g, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(2.6 mL, 23 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで20時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、1,2-シクロヘキサンジオンの収率は51%であった。

#### 実施例 8

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)と1-フェニルエタノール(1.2 mL, 10 mmol)を混合し、90 .Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 .Cで15時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、アセトフェノンの収率は100%であった。

#### 5 実施例 9

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)と1-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 .Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 .Cで5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、1-オクタナールが18%、1-オクタン酸が19%の収率  
10 で生成していることがわかった。

#### 実施例 10

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)とベンジルアルコール(1.0 mL, 10 mmol)を混合し、90 .Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 .Cで15時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。  
15 GLCを測定したところ、ベンズアルデヒドの収率は85%であった。安息香酸の収率は0.7%であった。

#### 実施例 11

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)と2-ブチルアルコール(0.92 mL, 10 mmol)を混合し、90 .Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 .Cで2時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。  
20 GLCを測定したところ、2-ブタノンの収率は100%であった。

#### 実施例 12

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)と2-ヘキサノール(1.3 mL, 10 mmol)を混合し、90 .Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 .Cで2時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。  
25 GLCを測定したところ、2-ヘキサノンの収率は94%であった。

#### 実施例 13

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)とシクロヘプタノール(1.2 mL, 10 mmol)を

混合し、90 .Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 .Cで2時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、シクロヘプタノンの収率は99%であった。

#### 実施例 1 4

- 5      ビス (ジベンジリデンアセトン) 白金(66.4 mg, 0.100 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 .Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 .Cで15時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は37%であった。

#### 10    実施例 1 5

3%パラジウム/炭素(パラジウム0.10 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 .Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 .Cで5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は49%であった。

#### 15    実施例 1 6

5%ロジウム/炭素(ロジウム0.10 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 .Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 .Cで5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は39%であった。

#### 20    実施例 1 7

5%ルテニウム/炭素(ルテニウム0.10 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 .Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 .Cで5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は51%であった。

25

#### 産業上の利用可能性

本発明の製造法によれば、種々の有機化合物の中間体として幅広く用いられる有用なカルボニル化合物を、温和な条件下で、かつ高収率で得ることができる。

また、本発明方法は、有機溶媒、酸および塩基を使用しないため、反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作等を不要とすると共に、環境や人体への影響・毒性がきわめて小さく、環境に対する負荷を軽減する効果も有し、安全かつ簡便で効率的にカルボニル化合物を得ることができる。したがって、本発明方法は工業

5 的に多大な効果をもたらす発明ということができる。

## 請求の範囲

1. 非水溶性の脂肪族アルコール油性溶液と過酸化水素水溶液とを、周期律表第 8 ～ 10 族の金属化合物を含む触媒の存在下、不均一溶液で反応させることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。
- 5 2. 非水溶性の脂肪族アルコールが飽和脂肪族 2 級アルコールであり、カルボニル化合物がケトンである請求の範囲第 1 項に記載の製造方法。
3. 非水溶性の脂肪族アルコールが飽和脂肪族 1 級アルコールであり、カルボニル化合物がアルデヒドまたはカルボン酸である請求の範囲第 1 項に記載の製造方法。
- 10 4. 周期律表第 8 ～ 10 族の金属化合物を含む触媒が 0 価金属触媒であることを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 3 項何れかに記載の製造方法。
5. 0 価金属触媒が、白金／炭素、白金ブラック、ビス（ジベンジリデンアセトン）白金、パラジウム／炭素、ロジウム／炭素、ルテニウム／炭素である請求の範囲第 1 項乃至第 4 項何れかに記載の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09377

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C45/29, 47/02, 47/54, 49/04, 49/403, 49/78, 49/203, 49/413, 51/285, 53/126, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C45/29, 47/02, 47/54, 49/04, 49/403, 49/78, 49/203, 49/413, 51/285, 53/126, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6232505 B1 (ACRO Chemical Technology, L.P.), 15 May, 2001 (15.05.01), (Family: none)	1-5
A	EP 39111 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.), 04 November, 1981 (04.11.81), & JP 56-169644 A	1-5
A	EP 102655 A1 (Anic S.p.A.), 14 March, 1984 (14.03.84), & US 4480135 A & JP 59-42336 A	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
31 October, 2003 (31.10.03)

Date of mailing of the international search report  
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C07C45/29, 47/02, 47/54, 49/04, 49/403, 49/78, 49/203, 49/413, 51/285, 53/126, C07B61/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C07C45/29, 47/02, 47/54, 49/04, 49/403, 49/78, 49/203, 49/413, 51/285, 53/126, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6232505 B1 (ACRO Chemical Technology, L.P.) 2001. 05. 15 (ファミリーなし)	1-5
A	EP 39111 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 1981. 11. 04 & JP 56-169644 A	1-5
A	EP 102655 A1 (Anic S.p.A.) 1984. 03. 14 & US 4480135 A & JP 59-42336 A	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 10. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443